

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:  
Masahiko Matsukawa et al.

Application No.: 10/743,390

Confirmation No.:

Filed: December 23, 2003

Art Unit: N/A

For: PRETREATMENT METHOD FOR COATING

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

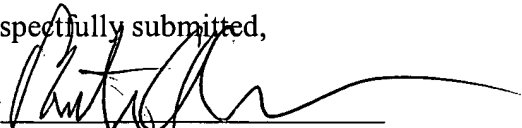
Country	Application No.	Date
Japan	2002-372767	December 24, 2002
Japan	2003-403690	December 2, 2003

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 22-0185, under Order No. 21581-00311-US from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: March 23, 2004

Respectfully submitted,

By   
Burton A. Amernick

Registration No.: 24,852  
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP  
1990 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, DC 20036-3425  
(202) 331-7111  
(202) 293-6229 (Fax)  
Attorney for Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月24日  
Date of Application:

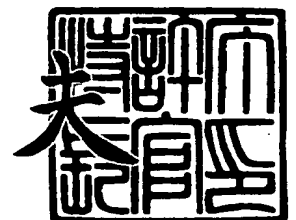
出願番号 特願2002-372767  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-372767]

出願人 日本ペイント株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3109297

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00176

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 3/10

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内

    【氏名】 松川 真彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内

    【氏名】 牧野 一宏

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内

    【氏名】 島倉 俊明

【特許出願人】

    【識別番号】 000230054

    【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086586

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

    【識別番号】 100120019

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 八木 敏安

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カチオン電着塗装の前処理方法及び化成処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化成処理剤によって被処理物を処理し、化成皮膜を形成するカチオン電着塗装の前処理方法であって、

前記化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素を必須成分とし、リン酸イオンを実質的に含有しないものであり、

前記化成皮膜は、フッ素濃度が元素比率で 10 at % 以下であり、

前記被処理物は、少なくとも一部が鉄系基材であることを特徴とするカチオン電着塗装の前処理方法。

【請求項 2】 化成皮膜のフッ素濃度を元素比率で 10 at % 以下にするために、化成処理剤は、更に、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ケイ素含有化合物及び銅からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである請求項 1 記載のカチオン電着塗装の前処理方法。

【請求項 3】 化成皮膜のフッ素濃度を元素比率で 10 at % 以下にするために、化成処理剤による処理後に化成皮膜を 30℃ 以上で加熱乾燥するものである請求項 1 又は 2 記載のカチオン電着塗装の前処理方法。

【請求項 4】 化成皮膜のフッ素濃度を元素比率で 10 at % 以下にするために、化成処理による処理後に pH が 9 以上である塩基性水溶液によって、5～100℃ で化成皮膜を処理するものである請求項 1、2 又は 3 記載のカチオン電着塗装の前処理方法。

【請求項 5】 化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量が、20～10000 ppm であり、pH が 2.0～6.5 である請求項 1、2、3 又は 4 記載のカチオン電着塗装の前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カチオン電着塗装の前処理方法及び化成処理剤に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

金属材料表面にカチオン電着塗装を施す場合、通常、耐食性、塗膜密着性等の性質を向上させる目的で、化成処理が施されている。塗膜の密着性や耐食性をより向上させることができる観点から化成処理において用いられてきたクロメート処理は、近年、クロムの有害性が指摘されるようになっており、クロムを含まない化成処理剤の開発が必要とされてきた。このような化成処理としては、リン酸亜鉛による処理が広く行われている（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0003】

しかし、リン酸亜鉛系処理剤は、金属イオン及び酸濃度が高く非常に反応性の強い処理剤であるため、排水処理における経済性、作業性が良好でない。更に、リン酸亜鉛系処理剤による金属表面処理に伴って、水に不溶な塩類が生成して沈殿となって析出する。このような沈殿物は、一般にスラッジと呼ばれ、このようなスラッジを除去し、廃棄することによるコストの発生等が問題とされている。また、リン酸イオンは、富栄養化によって環境に対して負荷を与えるおそれがあるため、廃液の処理に際して労力を要し、使用しないことが好ましい。更に、リン酸亜鉛系処理剤による金属表面処理においては、表面調整を行うことが必要とされており、工程が長くなるという問題もある。

#### 【0004】

このようなリン酸亜鉛化成処理剤又はクロメート化成処理剤以外の金属表面処理剤として、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤が知られている（例えば、特許文献2参照）。このようなジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤は、スラッジの発生が抑制される点で上述したようなリン酸亜鉛化成処理剤に比べて優れた性質を有している。

#### 【0005】

しかし、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤によって得られた化成皮膜は、カチオン電着塗料からなる塗膜との密着性が悪く、通常、カチオン電着塗装の前処理工程として行われることは少なかった。このようなジルコニウム化合物

からなる金属表面処理剤においては、リン酸イオン等の成分を併用することによって、密着性の向上や耐食性を改善することが行われている。しかし、リン酸イオンを併用した場合、上述したような富栄養化という問題が生じる。また、このような金属化成処理剤による処理を、カチオン電着塗装の前処理方法として使用することについての検討は一切なされていない。また、このような金属化成処理剤によって鉄系基材を処理する場合、十分な塗膜の密着性や塗装後の耐食性が得られないという問題があった。

#### 【0006】

更に、自動車車体や部品等に対するカチオン電着塗装の前処理においては、鉄、亜鉛、アルミニウム等の種々の金属素材からなる物品に対して一回の処理ですべての金属の表面処理を行わなければならない場合もあり、このような場合であっても問題なく処理を施すことができるカチオン電着塗装の前処理方法の開発が望まれている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平10-204649号公報

##### 【特許文献2】

特開平7-310189号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、環境への負荷が少なく、かつ、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な処理を行うことができるカチオン電着塗装の前処理方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、化成処理剤によって被処理物を処理し、化成皮膜を形成するカチオン電着塗装の前処理方法であって、上記化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素を必須成分とし、リン酸イオンを実質的に含有しないものであり、上記化成皮膜は、フッ素

濃度が元素比率で 10 a t % 以下であり、上記被処理物は、少なくとも一部が鉄系基材であることを特徴とするカチオン電着塗装の前処理方法である。

上記化成皮膜のフッ素濃度を元素比率で 10 a t % 以下にするために、上記化成処理剤は、更に、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ケイ素含有化合物及び銅からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものであってもよい。

#### 【0010】

上記化成皮膜のフッ素濃度を元素比率で 10 a t % 以下にするために、化成処理による処理後に上記化成皮膜を 30℃ 以上で加熱乾燥するものであってもよい。

上記化成皮膜のフッ素濃度を元素比率で 10 a t % 以下にするために、化成処理による処理後に p H が 9 以上である塩基性水溶液によって、5～100℃ で化成皮膜を処理するものであってもよい。

上記化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量が、20～10000 p p m であり、p H が 2.0～6.5 であることが好ましい。

#### 【0011】

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素を必須成分とし、リン酸イオンを実質的に含有しないものであり、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量が、20～10000 p p m であり、p H が 2.0～6.5 であり、カチオン電着塗装の前処理方法に使用されることを特徴とする化成処理剤でもある。

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0012】

本発明は、クロム、バナジウム等の有害な重金属イオンやリン酸イオン等を使用することなく、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種によってカチオン電着塗装の前処理を行う方法である。通常、ジルコニウム含有化成処理剤による金属表面処理においては、酸素還元反応により化成処理剤中に発生した水酸基イオンが  $ZrF_6^{2-}$  のフッ素を置換することにより、又、界面 p H の上昇により、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物が生成され



、このジルコニウムの水酸化物又は酸化物が基材表面に析出しているとされている。この過程で、フッ素の置換が完全に行われるわけではないため、一定量のフッ素が化成皮膜中に含まれることになってしまう。このように、フッ素が化成皮膜中に残留することによって、塗膜形成後に腐食環境にさらされた場合、発生した水酸基と更にフッ素の置換が起こってフッ素イオンが発生し、塗膜と金属との結合を切断して十分な密着性が得られなくなっていると考えられる。このような作用は、特に被処理基材が鉄である場合に顕著に発生するものである。このため、少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物に対して、ジルコニウムによって電着塗装の前処理を行った場合には、カチオン電着塗膜との密着性が低下するという問題が発生する。本発明は、このような知見に基づいて、化成皮膜中のフッ素濃度を元素比率で 10 at % 以下に低減することによって上記問題を改善するものである。

#### 【0013】

本発明のカチオン電着塗装の前処理方法により、被処理基材の少なくとも一部が鉄系基材である被処理物进行处理し、電着塗膜との密着性に優れた化成皮膜を形成することができる。被処理基材は、すべてが鉄系基材からなるものであっても、一部がアルミニウム系基材及び／又は亜鉛系基材からなるものであってもよい。

#### 【0014】

上記鉄系基材とは、鉄及び／又はその合金からなる基材であり、上記アルミニウム基材とは、アルミニウム及び／又はその合金からなる基材であり、上記亜鉛系基材とは、亜鉛及び／又はその合金からなる基材を意味する。

#### 【0015】

上記鉄系基材としては特に限定されず、例えば、冷延鋼板、熱延鋼板等を挙げることができる。上記アルミニウム系基材としては特に限定されず、例えば、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等を挙げることができる。上記亜鉛系基材としては特に限定されず、例えば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛－ニッケルめっき鋼板、亜鉛－鉄めっき鋼板、亜鉛－クロムめっき鋼板、亜鉛－アルミニウムめっき鋼板、亜鉛－チタンめっき鋼板、亜鉛－マグネシウムめっき鋼板、亜鉛－マンガンめっき鋼板等の亜鉛系の電気めっき、溶融めっき、蒸着め

つき鋼板等の亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板等を挙げることができる。

#### 【0016】

本発明のカチオン電着塗装の前処理方法において使用される化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、化成皮膜形成成分である。ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む化成処理剤で処理することによって、基材にジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む化成皮膜が形成され、これによって基材の耐食性や耐磨耗性が向上し、更に、次に形成されるカチオン電着塗膜との密着性が良好なものとなる。上記ジルコニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 $K_2ZrF_6$ 等のアルカリ金属フルオロジルコネート； $(NH_4)_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート； $H_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化ジルコニウム；酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

#### 【0017】

上記チタンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート、 $(NH_4)_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート； $H_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化チタン；酸化チタン等を挙げることができる。

#### 【0018】

上記ハフニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 $H_2HfF_6$ 等のフルオロハフネート酸；フッ化ハフニウム等を挙げることができる。

上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の供給源としては、皮膜形成能が高いことから $ZrF_6^{2-}$ 、 $TiF_6^{2-}$ 、 $HfF_6^{2-}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する化合物が好ましい。

#### 【0019】

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量は、下限20ppm、上限10000ppmの範囲内であることが好ましい。上記下限未満であると得られる化成皮膜の性能が

不十分であり、上記上限を超えると、それ以上の効果は望めず経済的に不利である。上記下限は 50 ppm がより好ましく、上記上限は 1000 ppm がより好ましい。

#### 【0020】

上記化成処理剤に含まれるフッ素は、基材のエッチング剤としての役割を果たすものである。上記フッ素の供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化ホウ素酸、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウム等のフッ化物を挙げることができる。また、錯フッ化物としては、例えば、ヘキサフルオロケイ酸塩が挙げられ、その具体例としてケイフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸亜鉛、ケイフッ化水素酸マンガン、ケイフッ化水素酸マグネシウム、ケイフッ化水素酸ニッケル、ケイフッ化水素酸鉄、ケイフッ化水素酸カルシウム等を挙げることができる。

#### 【0021】

本発明の化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含有しないものである。実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用する程含まれていないことを意味する。上記化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含まないことから、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生を抑制することができる。

#### 【0022】

上記化成処理剤は、pH が下限 2.0、上限 6.5 の範囲内であることが好ましい。2.0 未満であると、エッチング過剰となり十分な皮膜形成ができなくなる。6.5 を超えると、エッチングが不十分となり良好な皮膜が得られない。上記下限は、3.5 がより好ましく、上記上限は、5.5 がより好ましい。化成処理剤の pH を調整するために、硝酸、硫酸等の酸性化合物、及び、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基性化合物を使用することができる。

#### 【0023】

本発明のカチオン電着塗装の前処理方法は、得られる化成皮膜中のフッ素濃度を元素比率で 10 at % 以下にすることにより、電着塗膜との密着性に優れる化成

皮膜を形成するものである。上記フッ素濃度は、8.0 at %以下であることがより好ましい。

上記フッ素濃度は、X線光電子分光分析装置（島津製作所社製AXIS-HS）を用いて化成皮膜中に含まれる元素を測定し、そのピーク強度面積から計算したものである。

#### 【0024】

化成皮膜中のフッ素濃度を10 at %以下にする方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法等を挙げることができる。

（1）化成処理剤に、更に、マグネシウム、カルシウム、ケイ素含有化合物、亜鉛、及び、銅からなる群より選ばれる少なくとも一種を配合する方法

（2）化成皮膜を30℃以上で加熱乾燥する方法

（3）pHが9以上である塩基性水溶液によって、5～100℃で化成皮膜を処理する方法

上記（1）～（3）の方法は、化成皮膜中のフッ素濃度を10 at %以下にするために行われるものであり、この目的が達成される限りにおいて、上記方法のうち、2つ以上の方法を併用してもよい。

#### 【0025】

上記（1）の方法は、上記マグネシウム、カルシウム、ケイ素含有化合物、亜鉛、及び、銅からなる群から選ばれる少なくとも一種を化成処理剤に配合することにより、化成処理剤中のフッ素とジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の解離が促進され、化成皮膜中に存在するフッ素濃度が低減されるものであると推測される。

#### 【0026】

上記マグネシウム、カルシウム、亜鉛及び銅は、金属イオンとして上記化成処理剤に配合するものである。上記金属イオンは、それぞれ、硝酸化物、硫酸化物、フッ化物等を供給源として配合することができる。なかでも、化成反応に悪影響を与えないため、硝酸化物を供給源とすることが好ましい。上記マグネシウム、カルシウム、又は、亜鉛は、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量に対して、質量比で下限0.01倍、上

限 50 倍の範囲内で配合されることが好ましい。上記下限は、0.1 倍であることがより好ましく、上記上限は、10 倍であることがより好ましい。

#### 【0027】

上記(1)の方法において使用する金属化合物は、亜鉛化合物又は銅化合物であることがより好ましい。更に、上記化合物のうち、2 種以上の化合物を併用して使用するものであることが好ましい。好ましい組み合わせとしては、亜鉛とマグネシウムの併用等を挙げることができる。

#### 【0028】

上記ケイ素含有化合物としては特に限定されず、例えば、シリカ、水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、アルキルシリケート類等を挙げることができる。なかでも、シリカが好ましく、化成処理剤中での分散性が高いことから水分散性シリカがより好ましい。上記水分散性シリカとしては特に限定されず、例えば、ナトリウム等の不純物が少ない、球状シリカ、鎖状シリカ、アルミ修飾シリカ等を挙げることができる。上記球状シリカとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスN」、「スノーテックスO」、「スノーテックスOX S」、「スノーテックスUP」（いずれも日産化学工業株式会社製）等のコロイダルシリカや、「アエロジル」（日本アエロジル株式会社製）等のヒュームドシリカ等を挙げることができる。上記鎖状シリカとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-MO」、「スノーテックスPS-SO」（いずれも日産化学工業株式会社製）等のシリカゾル等を挙げることができる。上記アルミ修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」（旭電化工業株式会社製）等の市販のシリカゾル等を挙げることができる。

上記ケイ素含有化合物は、ケイ素成分として、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量に対して、下限 0.01 倍、上限 50 倍の範囲内で配合することが好ましい。

#### 【0029】

上記ケイ素含有化合物は、単独で使用するものであってもよいが、上記マグネシウム、カルシウム、銅及び／又は亜鉛化合物と併用して使用することによって、より優れた効果が得られるものである。

**【0030】**

上記（２）の方法は、化成皮膜を 3 0℃以上で加熱乾燥することにより、化成皮膜中に含有されているフッ素を揮発させ、更に、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種と結合するフッ素の水酸基への置換を促進することによりフッ素比率を減少させるものである。乾燥時間は特に限定されないが、皮膜表面の温度が乾燥雰囲気温度に達すればよい。乾燥温度の上限は特に限定されないが、作業性の問題から 3 0 0℃以下が好ましい。上記乾燥温度は、4 0℃以上であることがより好ましい。上記（２）の方法において用いられる乾燥機は、通常用いられている乾燥機であれば特に限定されず、例えば、熱風乾燥機、電気乾燥炉等を挙げることができる。化成処理を行った後、効率よくフッ素量を低減するためには、化成処理反応を行った後、加熱乾燥を行う前に水洗処理を行うことが好ましい。

**【0031】**

上記（３）の方法は、塩基性水溶液で化成皮膜を処理することにより、化成皮膜中に存在するフッ素を化成皮膜から除去するものである。上記塩基性水溶液としては特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の水溶液を挙げることができる。なかでも、後工程で水洗しやすいため、アンモニアの水溶液が好ましい。得られた化成皮膜を、p H 9 以上、温度 5 ～ 1 0 0℃に調整した上記塩基性水溶液に 3 0 ～ 3 0 0 秒間浸漬して処理することが好ましい。上記（３）の方法の後には、表面に付着した塩基性化合物を除去するために、水洗処理を行うことが好ましい。

**【0032】**

上記化成処理剤による金属の表面処理は、特に限定されるものではなく、通常の処理条件によって化成処理剤と金属表面とを接触させることによって行うことができる。上記化成処理における処理温度は、下限 2 0℃、上限 7 0℃の範囲内であることが好ましい。上記下限は 3 0℃であることがより好ましく、上記上限は 5 0℃であることがより好ましい。上記化成処理における化成時間は、下限 5 秒、上限 1 2 0 0 秒の範囲内であることが好ましい。上記下限は 3 0 秒がより好ましく、上記上限は 1 2 0 秒がより好ましい。化成処理方法としては特に限定され

ず、例えば、浸漬法、スプレー法、ロールコート法等を挙げることができる。

#### 【0033】

本発明のカチオン電着塗装の前処理方法により得られる化成皮膜は、皮膜量がジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種から換算して下限  $1\text{ mg/m}^2$ 、上限  $200\text{ mg/m}^2$  の範囲内であることが好ましい。  $1\text{ mg/m}^2$  未満であると、均一な化成皮膜が得られず好ましくない。  $200\text{ mg/m}^2$  を超えると、経済的に不利である。上記下限は、  $10\text{ mg/m}^2$  がより好ましく、上記上限は、  $100\text{ mg/m}^2$  がより好ましい。

#### 【0034】

本発明のカチオン電着塗装の前処理方法は、脱脂処理、脱脂後水洗処理を行った基材表面に対して化成処理を行い、化成後水洗処理を行うことが好ましい。

上記脱脂処理は、基材表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであり、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常  $30\sim 55^\circ\text{C}$  において数分間程度の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うことも可能である。

上記脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、大量の水洗水によって1回又はそれ以上スプレー処理を行うことにより行われるものである。

#### 【0035】

上記化成後水洗処理は、その後の各種塗装後の密着性、耐食性等に悪影響を及ぼさないようにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は、純水で行われることが適当である。この化成後水洗処理においては、スプレー水洗又は浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせて水洗することもできる。

また、本発明のカチオン電着塗装の前処理方法は、リン酸亜鉛系化成処理剤を用いて処理する方法において、必要となっている表面調整処理を行わなくてもよいため、より少ない工程で基材の化成処理を行うことができる。

#### 【0036】

本発明のカチオン電着塗装の前処理方法により形成された化成皮膜を有する基材に対して行うことができるカチオン電着塗装としては特に限定されず、アミノ化

エポキシ樹脂、アミノ化アクリル樹脂、スルホニウム化エポキシ樹脂等からなる従来公知のカチオン電着塗料を塗布することができる。

#### 【0037】

本発明のカチオン電着塗装の前処理方法は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種及びフッ素を必須成分とする化成処理剤を使用し、得られる化成皮膜に含まれるフッ素比率を10at%以下とすることで、従来ジルコニウム含有化成処理剤での前処理が不適であった鉄系基材に対しても皮膜としての安定性及び電着塗膜との密着性に優れた化成皮膜を形成することができる。

本発明で使用する化成処理剤は、リン酸イオンを含まないため、環境に対する負荷が少なく、スラッジも発生しない。又、本発明のカチオン電着塗装の前処理方法は、表面調整工程を必要としないため、効率的に基材の化成処理を行うことができる。

#### 【0038】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0039】

##### 実施例1

市販の冷間圧延鋼板（日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）を基材として、下記の条件で塗装前処理を施した。

##### （1）塗装前処理

脱脂処理：2質量％「サーフクリーナー53」（日本ペイント社製脱脂剤）で40℃、2分間スプレー処理した。

脱脂後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。

化成処理：ジルコンフッ化水素酸、水酸化ナトリウムを用いて、ジルコニウム濃度100ppm、pH4である化成処理剤を調製した。調整した化成処理剤の温度を40℃とし、浸漬処理した。処理時間は60秒であり、処理の初期段階における皮膜量は、10mg/m<sup>2</sup>であった。



## 【0040】

化成後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。更にイオン交換水で30秒間スプレー処理した。

乾燥処理：水洗処理後の冷間圧延鋼板を電気乾燥炉において、80℃で5分間乾燥した。なお、得られた皮膜に含まれるジルコニウム量及びフッ素濃度は、「AXIS-HS」（島津製作所製蛍光X線分析装置；X線源：mono-Al）を用いて分析した。

## 【0041】

## (2) 塗装

化成処理剤1L当たり1m<sup>2</sup>の冷間圧延鋼板を処理した後に、「パワーニクス110」（日本ペイント社製カチオン電着塗料）を用いて乾燥膜厚20μmになるように電着塗装し、水洗後、170℃で20分間加熱して焼き付け、試験板を作成した。

## 【0042】

## 実施例2

乾燥条件を35℃、10分に代えたこと以外は、実施例1と同様にして試験板を得た。

## 【0043】

## 実施例3

乾燥条件を35℃、60分に代えたこと以外は、実施例1と同様にして試験板を得た。

## 【0044】

## 実施例4

乾燥条件を120℃、5分に代えたこと以外は、実施例1と同様にして試験板を得た。

## 【0045】

## 実施例5

乾燥条件を170℃、5分に代えたこと以外は、実施例1と同様にして試験板を得た。

## 【 0 0 4 6 】

## 実施例 6

乾燥条件を 1 8 0 ℃、3 分に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験板を得た。

## 【 0 0 4 7 】

## 比較例 1

乾燥処理を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして試験板を得た。

## 【 0 0 4 8 】

## 比較例 2

乾燥条件を 2 5 ℃、1 0 分に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験板を得た。

## 【 0 0 4 9 】

## 比較例 3

脱脂後水洗処理の後に、サーフファイン 5 N - 8 M (日本ペイント社製) を用いて室温で 3 0 秒間表面調整を行い、サーフダイン S D - 6 3 5 0 (日本ペイント社製リン酸亜鉛系化成処理剤) を用いて 3 5 ℃で 2 分間化成処理を行い、乾燥処理を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

## 【 0 0 5 0 】

## 比較例 4

乾燥処理を 8 0 ℃で 5 分間行ったこと以外は、比較例 3 と同様にして試験板を得た。

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 7

ジルコニウム濃度を 5 0 0 p p m に、硝酸亜鉛を加えて亜鉛濃度を 5 0 0 p p m に、乾燥条件を 2 5 ℃で 1 0 分に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

## 【 0 0 5 2 】

## 実施例 8

ジルコニウム濃度を 5 0 0 p p m に、硝酸亜鉛を加えて亜鉛濃度を 5 0 0 p p m

に、硝酸マグネシウムを用いてマグネシウム濃度を 200 ppm に、乾燥条件を 25℃ で 10 分に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0053】

実施例 9

ジルコニウム濃度を 500 ppm に、硝酸亜鉛を加えて亜鉛濃度を 500 ppm に、シリカ（アエロジル 300：日本アエロジル株式会社製）を用いてケイ素濃度を 200 ppm に、乾燥条件を 25℃ で 10 分に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0054】

実施例 10

ジルコニウム濃度を 500 ppm に、硝酸マグネシウムを加えてマグネシウム濃度を 500 ppm に、シリカ（スノーテックス O：日産化学工業株式会社製）を加えてケイ素濃度を 200 ppm に、乾燥条件を 25℃ で 10 分に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0055】

実施例 11

硝酸銅を加えて銅濃度を 5 ppm に、乾燥条件を 25℃ で 10 分に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0056】

実施例 12

ジルコニウム濃度を 500 ppm に、硝酸亜鉛を加えて亜鉛 500 ppm に、乾燥条件を 80℃ で 5 分に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0057】

実施例 13

化成後水洗処理の後に、pH が 10 の水酸化アンモニウム水溶液を用いて、50℃ で 3 分アルカリ処理を行い、再度水洗処理をした後、乾燥処理を行わずに塗装を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0058】

#### 実施例 1 4

化成後水洗処理の後に、p Hが9の水酸化アンモニウム水溶液を用いて、5 0℃で1 0分アルカリ処理を行い、再度水洗処理をした後、乾燥処理を行わずに塗装を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0 0 5 9】

#### 実施例 1 5

化成後水洗処理の後に、p Hが1 2の水酸化カリウム水溶液を用いて、4 0℃で3分アルカリ処理を行い、再度水洗処理をした後、乾燥処理を行わずに塗装を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0 0 6 0】

#### 実施例 1 6

化成後水洗処理の後に、p Hが1 2の水酸化リチウム水溶液を用いて、4 0℃で3分アルカリ処理を行い、再度水洗処理をした後、乾燥処理を行わずに塗装を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0 0 6 1】

#### 実施例 1 7

化成後水洗処理の後に、p Hが9の水酸化ナトリウム水溶液を用いて、5 0℃で5分アルカリ処理を行い、再度水洗処理をした後、乾燥処理を行わずに塗装を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0 0 6 2】

#### 比較例 5

化成後水洗処理の後に、p Hが8の水酸化アンモニウム水溶液を用いて、5 0℃、1 0分でアルカリ処理を行い、再度水洗処理をした後、乾燥処理を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0 0 6 3】

#### 評価試験

##### 〈スラッジ観察〉

化成処理剤 1 L 当たり 1 m<sup>2</sup> の冷間圧延鋼板を処理した後、化成処理剤中の濁りを目視観察した。

○: 濁りなし

×: 濁りあり

## 【0064】

〈二次密着性試験 (SDT)〉

得られた試験板に、素地まで達する縦平行カットを2本入れた後、5%NaCl水溶液中において50℃で実施例1～6で得られた試験板を96時間、実施例7～12で得られた試験板を480時間、実施例13～17で得られた試験板を120時間、比較例1～4で得られた試験板を96時間、及び、比較例5で得られた試験板を120時間それぞれ浸漬した。その後、カット部をテープ剥離し、塗料の剥離を観察した。

◎: 剥離なし

○: 若干剥離

×: 剥離幅3mm以上

## 【0065】

【表1】

	化成処理	ジルコニウム量 (化成皮膜中、 mg/m <sup>2</sup> )	乾燥条件	フッ素濃度 (化成皮膜中、 at %)	スラッジ	SDT
実施例1	ジルコニウム	10	80℃×5分	8.7	○	○
実施例2	ジルコニウム	10	35℃×10分	9.8	○	○
実施例3	ジルコニウム	10	35℃×60分	6.7	○	◎
実施例4	ジルコニウム	10	120℃×5分	7.4	○	◎
実施例5	ジルコニウム	10	170℃×5分	5.7	○	◎
実施例6	ジルコニウム	10	180℃×3分	5.7	○	◎
比較例1	ジルコニウム	10	乾燥なし	-	○	×
比較例2	ジルコニウム	10	25℃×10分	10.3	○	×
比較例3	リン酸亜鉛	-	乾燥なし	-	×	◎
比較例4	リン酸亜鉛	-	80℃×5分	-	×	◎

## 【0066】

【表 2】

	ジルコニウム量 (化成皮膜中、 mg/m <sup>2</sup> )	添加元素	乾燥条件	フッ素濃度 (化成皮膜 中、at %)	スラッジ	SDT
実施例7	25	Zn	25°C × 10分	8.8	○	○
実施例8	18	Zn、Mg	25°C × 10分	6.9	○	◎
実施例9	18	Zn、Si	25°C × 10分	7.2	○	◎
実施例10	25	Mg、Si	25°C × 10分	4.8	○	◎
実施例11	10	Cu	25°C × 10分	5.3	○	◎
実施例12	25	Zn	80°C × 5分	6.5	○	◎

【0067】

【表 3】

	ジルコニウム量 (化成皮膜中、 mg/m <sup>2</sup> )	塩基性水溶液	処理条件	フッ素比率 (化成皮膜 中、at %)	スラッジ	SDT
実施例13	10	水酸化 アンモニウム	pH10、50°C × 3分	3.1	○	◎
実施例14	10	水酸化 アンモニウム	pH9、50°C × 10分	5.3	○	◎
実施例15	10	水酸化 カリウム	pH12、40°C × 3分	1.0	○	◎
実施例16	10	水酸化 リチウム	pH12、40°C × 3分	1.1	○	◎
実施例17	10	水酸化 ナトリウム	pH9、50°C × 5分	1.0	○	◎
比較例5	10	水酸化 アンモニウム	pH8、50°C × 10分	10.5	○	×

【0068】

表1、2及び3より本発明の前処理方法によって形成された化成皮膜は、カチオン電着塗膜との密着性に優れ、化成処理剤中にスラッジは発生しないことが示された。一方、比較例においては、スラッジの発生を抑え、かつ、カチオン電着塗膜との密着性にも優れる化成皮膜を得ることはできなかった。

【0069】

## 【発明の効果】

本発明により、環境に対する負荷が少なく、スラッジの発生も見られないカチオン電着塗装の前処理方法を得ることができた。本発明のカチオン電着塗装の前処理方法により、鉄系基材に対しても皮膜としての安定性及び電着塗膜との密着性に優れる化成皮膜を形成することができる。又、本発明のカチオン電着塗装の前

処理方法においては、表面調整を行わなくても良好な化成皮膜が形成され、作業性及びコストの面でも良好なカチオン電着塗装の前処理方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境への負荷が少なく、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な処理を行うことができるカチオン電着塗装の前処理方法を提供する。

【解決手段】 化成処理液によって被処理物を処理し、化成皮膜を形成するカチオン電着塗装の前処理方法であって、上記化成処理液は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素を必須成分とし、リン酸イオンを実質的に含有しないものであり、上記化成皮膜は、フッ素濃度が元素比率で 1 0 a t % 以下であり、上記被処理物は、少なくとも一部が鉄系基材であるカチオン電着塗装の前処理方法。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 2 7 6 7
受付番号	5 0 2 0 1 9 5 2 8 4 8
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月24日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 2 7 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 0 0 5 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社